

Synthesen des Terrylens

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
HEINZ VATES
aus Fürth/Bayern

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

1958

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdruck aus Chemische Berichte 91, 228 [1958]

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA, HEINZ VATES und HANS KNOPP

Polycyclische Verbindungen, V

Synthesen des Terrylens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber., 91. Jahrg., 1958

Nr. 1, Seiten 228—241



EMIL BUCHTA, HEINZ VATES¹⁾ und HANS KNOPP¹⁾Polycyclische Verbindungen, V²⁾

Synthesen des Terrylen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 7. November 1957)

Das aus Dekalin-dion-(1.5) und α -Naphthyl-lithium erhältliche 1.5-Di- α -naphthyl-naphthalin bildet in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze Terrylen. Zwei andere Synthesen gehen über Derivate des 1.4-Di- α -naphthyl-naphthalins.

Das *peri*-Dinaphthylen-naphthalin $C_{30}H_{16}$ ist das dritte Glied in der homologen Reihe der *peri*-kondensierten Naphthaline $C_{10n}H_{4n+4}$ oder — nach der Nomenklatur von E. CLAR³⁾ — der Rylene; es wird demnach als Terrylen (I) bezeichnet. Aus dieser Reihe waren zu Beginn unserer Arbeit das Naphthalin $C_{10}H_8$ und das Perylen $C_{20}H_{12}$ bekannt; außerdem hatte CLAR³⁾ eine Synthese von I veröffentlicht. Er unterwarf Perylen und α -Brom-naphthalin einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze und isolierte aus dem Rohprodukt eine in braunen Blättchen kristallisierende Substanz vom Schmp. 384–386°, welcher die Konstitution I zugesprochen wurde. Als Nebenprodukt erhielt er dunkelviolett glänzende Blättchen vom Schmp. 447–450°, die — wie er vermutete — das 3.11-Dibrom-terrylen darstellen, ohne dies jedoch durch eine Analyse zu belegen.

Im Jahre 1955 erschien dann eine Veröffentlichung von A. ZINKE, H. NUSSMÜLLER und R. OTT⁴⁾, in der eine Wiederholung der Clarschen Terrylen-Synthese³⁾ beschrieben wird. Durch Chromatographie konnten die Autoren drei Kohlenwasserstoffe (KW 1, KW 2, KW 3) isolieren. Ohne sich festzulegen, gaben sie ihrem KW 3, den sie — was sich auch auf die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren beider Substanzen stützt — als identisch bezeichnen mit dem Clarschen Dibrom-terrylen³⁾, die Struktur des Quaterrylens. Sie rechtfertigten dies damit, daß die Verbindung auch entstand, wenn sie Perylen, 3.9-Dibrom-perylen oder 3.4.9.10-Tetrachlor-perylen mit Naphthalin oder Perylen allein in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze reagieren ließen. Für ihre KW 1 und KW 2 zogen sie die Möglichkeit in Betracht, daß es sich um Dinaphthyl-perylene oder Naphthyl-terrylene oder aber — im Falle des KW 1 — um eine Verbindung handelt, bei deren Entstehung das Naphthalin in 1.2-Stellung unter Bildung eines Fünfrings reagierte. Das Clarsche Terrylen

1) Dissertat. H. VATES, Univ. Erlangen 1957; Diplomarb. H. KNOPP, Univ. Erlangen 1950. Unsere im Mai 1950 begonnenen Versuche brachten als erstes Ergebnis die Synthese des 7-Cyan-terrylens, welche in der im November des gleichen Jahres abgeschlossenen Diplomarbeit von H. KNOPP beschrieben ist. Aus äußeren Gründen konnte H. Knopp die Arbeit nicht fortsetzen, und so nahm H. VATES im November 1954 die Untersuchungen wieder auf und brachte sie im August 1956 zum Abschluß; s. auch R. JACOB, Diplomarb. Univ. Erlangen 1951 und Dissertat., ebenda 1953.

2) IV. Mitteil.: E. BUCHTA und H. EGGER, Chem. Ber. **90**, 2760 [1957].

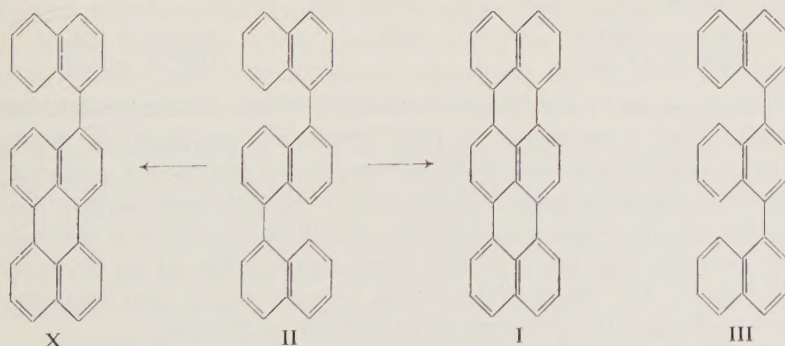
3) Chem. Ber. **81**, 52 [1948]. 4) Mh. Chem. **86**, 853 [1955].

identifizierten sie schließlich mit ihrem KW 2, da beide Absorptionsspektren nur geringe Abweichungen voneinander zeigten, ohne ihm aber die Struktur des Terrylen zuzuschreiben.

Kurz vor Abschluß unserer Arbeit (August 1956) berichteten E. CLAR, W. KELLY und R. M. LAIRD⁵⁾ über eine neue Terrylen-Synthese, die zu einer Substanz führt, die mit dem früher von CLAR erhaltenen Dibrom-terrylen³⁾ und dem von ZINKE und Mitarbb.⁴⁾ beschriebenen Quaterrylen identisch ist. Sie setzten 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit α -Naphthyl-magnesiumbromid um, reduzierten das Diol mit Jodwasserstoff zum 1.4-Di- α -naphthyl-2.3-dichlor-naphthalin, das in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze zum 7.8-Dichlor-terrylen cyclisiert wurde. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhielten sie daraus ein Oktahydro-terrylen, das sie als Derivat des Picens auffassen; die Dehydrierung mit Palladiumkohle schließlich ergab Terrylen, für das sie einen Schmp. von 510–511° fanden. Das von CLAR früher für Terrylen gehaltene Produkt vom Schmp. 384–386° konnte er durch Chromatographieren soweit „reinigen“, daß es nun bei 434–436° schmilzt und dadurch mit einem bei der Cyclisierung des 1.4-Di- α -naphthyl-2.3-dichlor-naphthalins zum 7.8-Dichlor-terrylen isolierten Nebenprodukt identisch wird, dessen Konstitution er als noch unbestimmt angibt.

Zu erwähnen ist, daß die Terrylen-Struktur bereits im Jahre 1920 dem Chalkacen zuerteilt wurde, das K. DZIEWOŃSKI und Mitarbb.⁶⁾ beim Leiten von Acenaphthen-Dämpfen durch ein mit Eisen- bzw. Kupferdraht beschicktes rotglühendes Quarzrohr neben Acenaphthylen, Leukacen und Rhodacen erhalten hatten. Da das Chalkacen in seinen Eigenschaften verschieden ist vom Terrylen, kommt ihm eine andere Konstitution zu.

Lange vor Bekanntwerden der Veröffentlichung von ZINKE sowie der neuen Arbeit von CLAR hatten wir uns die Aufgabe gestellt, das Terrylen sowohl aus 1.5-(II) als auch aus 1.4-Di- α -naphthyl-naphthalin (III) durch Cyclodehydrierung darzustellen.



Die Kohlenwasserstoffe II und III waren bisher nicht beschrieben. Ein Dinaphthyl-naphthalin vom Schmp. 282–283° hatten R. WEITZENBÖCK und CHR. SEER⁷⁾ aus α -Brom-naphthalin und Aluminiumchlorid bzw. C. S. SCHOEPFLE⁸⁾ aus α -Brom-

5) Mh. Chem. **87**, 391 [1956], ausgegeben am 15. Juni 1956.

6) Ber. deutsch. chem. Ges. **53**, 2173 [1920].

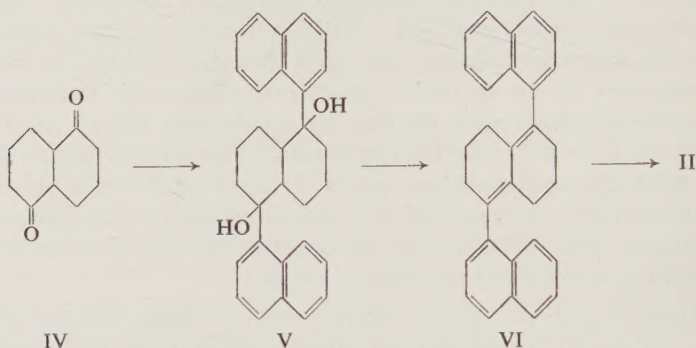
7) Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 1994 [1913].

8) J. Amer. chem. Soc. **45**, 1566 [1923].

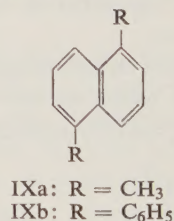
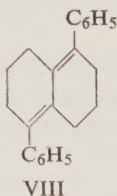
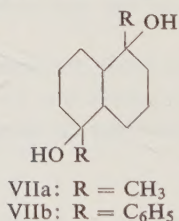
naphthalin und Kupferpulver in sehr geringer Menge als Nebenprodukt erhalten, ohne jedoch über die jeweilige Verknüpfung der Naphthalinkerne Angaben zu machen.

A. SYNTHESE DES TERRYLENS AUS 1.5-DI- α -NAPHTHYL-NAPHTHALIN (II)

Zur Darstellung von II kam folgender Weg in Frage: Umsetzung von Dekalin-dion-(1.5) (IV)⁹⁾ mit 2 Moll. α -Naphthyl-magnesiumbromid bzw. α -Naphthyl-lithium zum 1.5-Dihydroxy-1.5-di- α -naphthyl-dekalin (V), Dehydratisierung zum 1.5-Di- α -naphthyl-hexalin (VI) und Dehydrierung zu II.



Da zu Beginn unserer Versuche noch keine Grignard-Synthesen mit IV beschrieben waren, setzten wir dieses zuerst mit Methyl- und Phenyl-magnesiumbromid um.



Die Umsetzung von IV mit CH₃MgJ verlief glatt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Diketons in Äther wurde Benzol als Lösungsmittel mit verwendet; die Reaktionsmischung wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung zersetzt und gewaschen, da das Diol VIIa beträchtlich wasserlöslich ist. Beim Umkristallisieren aus Benzol wurde, wie aus den Analysenwerten ersichtlich ist, z. Tl. Wasser abgespalten. Die Substanz schmilzt innerhalb eines relativ großen Temperaturbereiches, da sie ein Isomeren-gemisch darstellt. Die Dehydratisierung und Dehydrierung zu dem bekannten 1.5-Dimethyl-naphthalin (IXa)¹⁰⁾ gelang durch Erhitzen mit Schwefel.

Die mit C₆H₅MgBr erhaltene, aus mehreren *cis*- und *trans*-Isomeren bestehende Dihydroxyverbindung VIIb wurde mit KHSO₄ dehydratisiert. Die Lage der Doppel-

⁹⁾ Aus Dekalin-diol-(1.5) mit Na₂Cr₂O₇ nach W. S. JOHNSON, C. D. GUTSCHE und D. K. BANERJEE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5464 [1951].

¹⁰⁾ V. VESELY und F. STURSA, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 430 [1931]; A. R. ANDERSON und W. F. SHORT, J. chem. Soc. [London] **1933**, 485; L. W. BUTZ, A. M. GADDIES, E. W. J. BUTZ und R. E. DAVIS, J. org. Chemistry **5**, 379 [1940].

bindungen im 1,5-Diphenyl-hexalin (VIII) wurde nicht bestimmt, doch dürfte eine Konjugation am wahrscheinlichsten sein. Durch Erhitzen mit Schwefel wurde VIIb in das noch unbekannte 1,5-Diphenyl-naphthalin (IXb) übergeführt.

Alle Versuche, die Reaktion des Diketons IV mit α -Naphthyl-magnesiumbromid zu verwirklichen, waren vergebens. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieb stets ein Harz, aus dem durch Vakuumdestillation Naphthalin, α -Brom-naphthalin und IV abzutrennen waren, während der Rückstand nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Erfolg hatten wir bei Verwendung von α -Naphthyl-lithium. Zu einer aus α -Brom-naphthalin und geschnitztem Lithiumband in Äther unter Stickstoff bereiteten Lösung ließen wir, um stets einen Überschuß von α -Naphthyl-lithium vorliegen zu haben, eine sehr verdünnte Lösung von IV in Benzol unter starkem Rühren und Sieden zu tropfen¹¹⁾. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches führte durch die Anwesenheit von Perylen, das nach H. GILMAN und C. G. BRANNEN¹²⁾ bei der Bereitung von α -Naphthyl-lithium bis zu 3% entsteht, zu einer stark gelbgrün fluoreszierenden Lösung; nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein braungrünes Harz, aus dem sich im Laufe von einigen Tagen Kristalle ausschieden, die als Naphthalin und IV identifiziert wurden. Der gesamte Rückstand wurde i. Vak. destilliert, wobei Naphthalin und das Diketon abgetrennt wurden; der Destillationsrückstand, welcher wiederum nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde mit Schwefel bei 210–230° dehydriert. Nach einer ziemlich heftigen Reaktion wurde die Schmelze i. Vak. sublimiert; aus dem Sublimat konnten wir schließlich durch Umkristallisieren aus Benzol das gewünschte 1,5-Di- α -naphthyl-naphthalin (II) in farblosen Kristallen erhalten.

Ausgehend von der Überlegung, daß das zunächst entstehende 1,5-Dihydroxy-1,5-di- α -naphthyl-dekalin (V) nur gewonnen werden kann, wenn es sich bereits aus der nicht eingeeengten Reaktionslösung vermöge seiner erwarteten Schwerlöslichkeit ausscheidet, führten wir die Reaktion nun in weniger Lösungsmittel und überwiegend Äther durch. Tatsächlich schied sich jetzt schon bei der Zersetzung und beim Waschen wie auch beim Stehenlassen der organischen Lösung eine gelbgrüne Verbindung aus, welche sich nach der Reinigung als V erwies.

Die Wasserabspaltung zum 1,5-Di- α -naphthyl-hexalin (VI) gelang uns wie bei der Phenylverbindung VIIb durch Schmelzen mit KHSO₄; auch hier wurde die Lage der Doppelbindungen nicht bestimmt, doch vermuten wir wieder ein $\Delta^{1,9;5,10}$ -Hexalin-Derivat, in dem Konjugation der Doppelbindungen vorliegt. Bei der Dehydrierung von VI mit Schwefel erhielten wir eine Substanz, die mit dem vorher gewonnenen 1,5-Di- α -naphthyl-naphthalin identisch war. Beim Versuch, das Diol V durch Erhitzen mit Schwefel gleichzeitig zu dehydratisieren und zu dehydrieren — wie dies bei der Methyl- und Phenylverbindung (VIIa und VIIb) möglich war —, trat keine Reaktion ein.

11) Bei späteren Umsetzungen zeigte sich — wie schon H. GILMAN, E. A. ZOELLNER und W. M. SELBY an anderer Stelle (J. Amer. chem. Soc. **54**, 1957 [1932]) fanden —, daß die Ausbeuten nicht abnahmen, wenn in gewöhnlicher Atmosphäre gearbeitet wurde.

12) J. Amer. chem. Soc. **71**, 657 [1949].

Wir trugen den Kohlenwasserstoff II in eine 130° heiße Schmelze aus AlCl_3 und NaCl (5:1) ein¹³⁾ und ließen die schwarzviolette Lösung 15 Min. bei dieser Temperatur. Wir erhielten ein dunkelbraunes Pulver, aus dem sich trotz vieler Mühe kein Terrylen isolieren ließ, obwohl einzelne der von CLAR³⁾ beschriebenen Farbreaktionen auftraten. Einen Teilerfolg hatten wir erst mit Hilfe der Chromatographie, die uns die beiden Hauptfraktionen 1 und 2 lieferte:

- 1 gelb, stark gelbgrüne Fluoreszenz,
- 2 rotorange, ohne Fluoreszenz.

Die erste, gelbe Fraktion ergab nach dem Eindunsten eine orangefarbene, teilweise kristalline Substanz, aus der durch Umkristallisieren aus Xylol Perylen und Ausgangsmaterial (II) isoliert werden konnten; die Substanzen wurden durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert. Aus der zweiten, rotorange gefärbten Fraktion konnten wir nach dem Einengen rote Nadeln isolieren, die sich aus ihrer orangeroten Lösung in Xylol gut umkristallisieren ließen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Der eindeutigen Bildungsweise nach war die Substanz 3- α -Naphthyl-perylen (X). Es fand hier also nur einmal Ringschluß im Molekül des 1.5-Di- α -naphthyl-naphthalins statt. Abbild. 1 zeigt das Absorptionsspektrum. X ist in allen angegebenen Eigenschaften identisch mit dem von ZINKE und Mitarbb.⁴⁾ beschriebenen KW 1, auch die beiden Absorptionsspektren stimmen genau überein; wir fanden lediglich einen etwas höheren Schmelzpunkt.

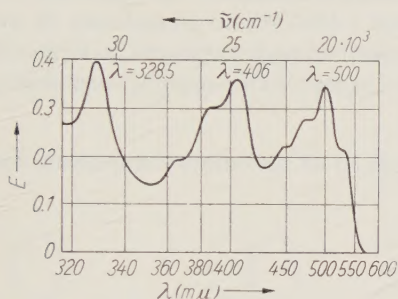
Kamen uns schon vorher, als es uns nie gelang, aus dem Xylol-Extrakt das von CLAR in seiner ersten Arbeit³⁾ beschriebene „Terrylen“ zu erhalten, Zweifel an der Identität der Clarschen Verbindung mit dem *peri*-Dinaphthylen-naphthalin, so konnten wir nach diesem Versuch nahezu mit Sicherheit behaupten, daß der Clarsche Kohlenwasserstoff nicht die Struktur des Terrylens besitzen kann.

Wir nahmen nun an, daß das Terrylen einen höheren Schmp. besitzen muß und deshalb auch schwerer flüchtig ist als das 3- α -Naphthyl-perylen und daher auch weniger leicht löslich sein wird; da sich aus dem Chromatogramm kein derartiger Stoff isolieren ließ, wandten wir uns besonders dem in Xylol unlöslichen Rückstand zu.

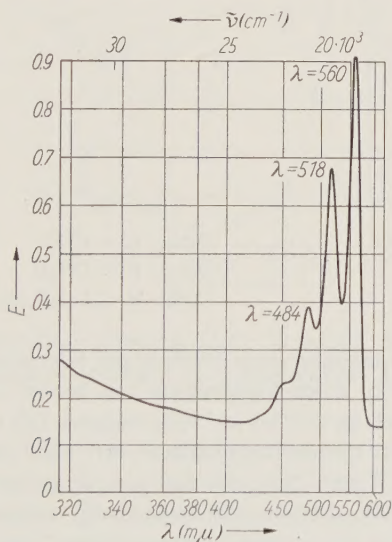
Wir ließen — wie auch zur Darstellung von X — das 1.5-Di- α -naphthyl-naphthalin (II) 15 Min. in der 130° heißen Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze, zersetzten diese und sublimierten das Rohprodukt i. Vak. jetzt bis zu einer Sandbadtemperatur von etwa 500°. Das gesamte Sublimat wurde mit Xylol ausgekocht und der schwarze Rückstand aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkristallisiert. Die erhaltenen sehr feinen schwarzvioletten Blättchen wurden schließlich noch sublimiert, wobei wir das gewünschte Terrylen in schwarzvioletten Kristallen erhielten. Der Schmelzpunkt lag über 470°; seine exakte Bestimmung im Röhrchen war nicht möglich, da die Substanz (auch im zugeschmolzenen Rohr) bereits vor der Verflüssigung in schwarzvioletten Dampf sublimierte. Die Ausbeute war, wie zu erwarten, nur sehr gering.

¹³⁾ Vgl. dazu die Arbeiten von E. CLAR und A. GUZZI, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1521 [1932], berichtigt von E. CLAR und J. WRIGHT, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, S. 359, Verlag J. Springer, Berlin 1941; E. CLAR und W. WILICKS, Chem. Ber. **88**, 1205 [1955].

Terrylen ist in Xylol sehr schwer löslich; die Farbe der Lösung ist rotviolett mit orangegelber Fluoreszenz, in sehr starker Verdünnung ist eine grüne Fluoreszenz zu beobachten. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Absorptionsspektrum s. Abbild. 2. In diesen Eigenschaften stimmt es überein mit dem KW 3 von ZINKE und Mitarbb.⁴⁾, die — wie schon dargelegt — ihren Kohlenwasserstoff mit dem „Dibrom-terrylen“ CLARS³⁾ identifizierten und mit dem von CLAR in seiner zweiten Veröffentlichung⁵⁾ beschriebenen Terrylen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren zeigt keine wesentlichen Abweichungen.



Abbild. 1. Lichtabsorption von
3- α -Naphthyl-perylen (X).
Lösungsmittel: Benzol
($c = 1.9 \text{ mg}/50 \text{ ccm}$, $d = 0.2 \text{ mm}$)



Abbild. 2. Lichtabsorption
von Terrylen (I).
Lösungsmittel: Benzol
($c = 4.2 \text{ mg}/50 \text{ ccm}$, $d = 1 \text{ cm}$)

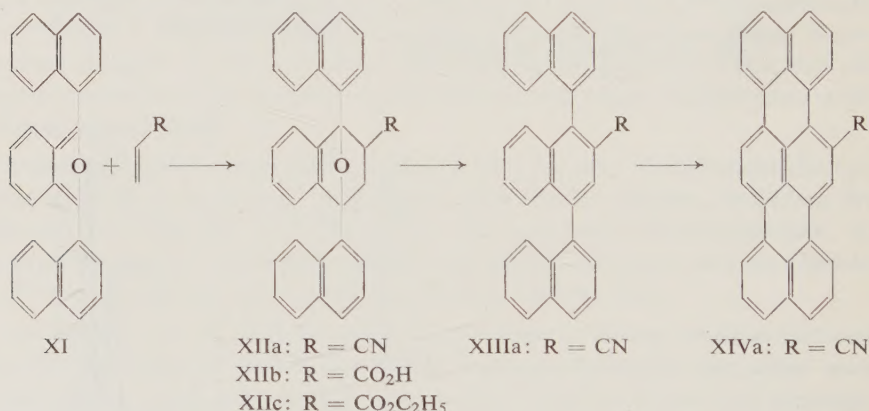
B. SYNTHESSEN DES TERRYLENS AUS 1,4-DI- α -NAPHTHYL-NAPHTHALIN-DERIVATEN

Wie eingangs erwähnt, sollte das Terrylen auch vom 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin (III) aus dargestellt werden. 1- α -Naphthyl-3,4-dihydro-naphthalin, das wir durch Umsetzung von α -Naphthyl-magnesiumbromid mit α -Tetralon unter Dehydratisierung des intermediär gebildeten tertiären Alkohols gewannen, sollte partiell zum 1- α -Naphthyl-tetralin hydriert und nach Oxydation zum 4- α -Naphthyl-tetralon-(1) durch

erneute Grignard-Synthese mit α -Naphthyl-magnesiumbromid der dritte Naphthalinring angegliedert werden. Wegen der zu geringen Ausbeute (17%) in der ersten Reaktionsstufe führten wir diese Synthese nicht zu Ende, sondern beschränkten einen anderen Weg, der uns für die Arylverkettenng brauchbare *Derivate* des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins brachte.

R. WEISS und J. KOLTES¹⁴⁾ beschrieben die Darstellung des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrids, indem sie aus dem durch eine Diensynthese zwischen 1,3-Di- α -naphthyl-isobenzofuran (XI) und Maleinsäure-anhydrid erhältlichen 1,4-Di- α -naphthyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid mittels alkohol. Salzsäure 1 Mol. Wasser abspalteten. In analoger Weise wurde mit Acrolein der 1,4-Di- α -naphthyl-naphthaldehyd-(2) dargestellt, der weiter über das Oxim und das Acetyl-oxim in das 1,4-Di- α -naphthyl-naphthonitril-(2) (XIIIa) übergeführt werden konnte.

Wir benutzten für die Adduktbildung mit XI als philodiene Komponente zunächst *Acrylnitril*.



XIIa entstand beim Erhitzen der Komponenten in Chloroform in einer Ausbeute von 71%; durch Verwendung von Benzol und einem kleinen Überschuß an Acrylnitril ließ sie sich bis auf 90% steigern. Die Dehydratisierung von XIIa zu XIIIa erfolgte in Chloroform/Äthanol mit Hilfe von Chlorwasserstoff. XIIIa stimmte im Schmp. (228–229°) mit der von WEISS und KOLTES¹⁴⁾ aus dem Acetyl-oxim des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthaldehyds-(2) erhaltenen Verbindung überein. Die Dehydrierung zu XIVa wurde in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei 120–145° unter Einleiten von Sauerstoff nach H. VOLLMANN und Mitarbb.¹⁵⁾ durchgeführt. Nach Sublimation bei 0.5 Torr bildete das 7-Cyan-terrylen lange tiefviolette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz.

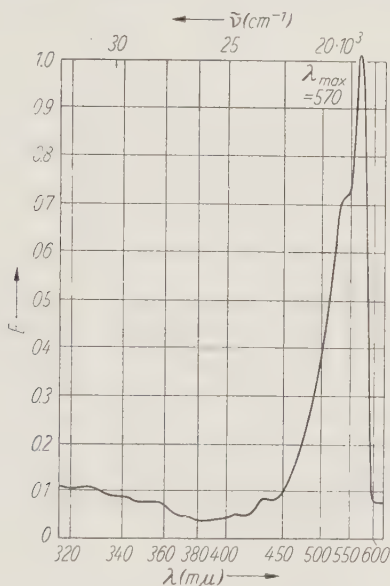
Die Endoxyverbindung XIIa konnte in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze aber auch direkt zu XIVa cyclisiert werden. Damit war bewiesen, daß in der

¹⁴⁾ Mh. Chem. **65**, 351 [1935].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **531**, 118 [1937].

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze außer der Cyclisierung auch Wasserabspaltung eintrat und nicht — was ebenfalls möglich gewesen wäre — Retrodienzerfall. Absorptionsspektrum von XIVa s. Abbild. 3.

Die Umsetzung von Acrylsäure mit XI führte in fast quantitativer Ausbeute zur Säure XIIb, einem farblosen Pulver, das selbst in siedender Natronlauge unlöslich ist. Wir unterwarfen XIIb der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze, sublimierten das Rohprodukt i. Vak. bis zu einer Sandbadtemperatur von etwa 500°, wobei Decarboxylierung der Terrylen-carbonsäure-(7) eintreten mußte. Aus dem in Xylol unlöslichen Teil des schwarzbraunen Sublimats konnten durch Umkristallisieren aus



Abbild. 3. Lichtabsorption von
7-Cyan-terrylen (XIVa).
Lösungsmittel: Benzol
($c = 1.9 \text{ mg}/100 \text{ ccm}$, $d = 1 \text{ cm}$)

1.2.4-Trichlor-benzol und durch Sublimation schwarzviolette Kristalle erhalten werden, die mit dem aus 1.5-Di- α -naphthyl-naphthalin (II) gewonnenen Terrylen identisch waren.

In gleicher Weise wurde Terrylen mit Hilfe von Acrylsäure-äthylester über den XIIb entsprechenden Äthylester XIIc erhalten. Dabei liefen von der Stufe XIIc aus in einer einzigen Prozedur vier verschiedene Reaktionen ab, nämlich Wasserabspaltung, Verseifung, Decarboxylierung und Cyclisierung. Trotzdem war die Ausbeute an I nicht schlechter als bei der Verwendung der freien Säure XIIb.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Cyclisierung der verschiedenen Vorstufen zum Terrylen mit Ausbeuten von etwa 3–5% vor sich geht, während beim Ringschluß des Acrylnitril-Addukts XIIa zum 7-Cyan-terrylen unter den gleichen Bedingungen Ausbeuten von etwa 30% erzielt werden. Wenn wir daraus folgern, daß die Cyangruppe, die nicht abgespalten wird, als Seitenkette wenigstens den einen Naphthalin-Rest in eine für den Ringschluß günstige räumliche Lage zwingt, so muß daraus

wieder geschlossen werden, daß bei den Acrylsäure- und Acryl-ester-Addukten die Abspaltung der Seitenkette zeitlich vor der Cyclisierung erfolgt, zumal auch die Ausbeuten an Terrylen aus diesen Addukten und dem 1.5-Di- α -naphthyl-naphthalin (II) die gleichen sind¹⁶⁾.

Unseren aufrichtigen Dank möchten wir den Herren Prof. Dr. W. REPPE und Dr. K. BURGER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein, aussprechen, die uns eine größere Menge Dekalin-diol-(1.5) zur Verfügung stellten. In gleicher Weise danken wir Herrn Prof. Dr. A. SIEGLITZ, Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt(M)-Höchst, daß er für uns die Absorptionsspektren aufnehmen ließ. Weiterhin gilt unser Dank der VAN'T HOFF-STIFTUNG, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷⁾

1.5-Dihydroxy-1.5-dimethyl-dekalin (VIIa): Einer aus 2.4 g Mg-Spänen, 13.7 g Methyljodid und 60 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung ließ man unter Rühren und Rückfluß eine Lösung von 4 g IV in 100 ccm absol. Benzol und 50 ccm absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. zutropfen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Anschließend wurde noch 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit wenig mit Natriumchlorid gesättigter verd. Schwefelsäure und gesätt. Natriumchloridlösung zersetzt, die wäßr. Schicht abgetrennt und mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesätt. Natriumchloridlösung, die etwas Na₂S₂O₃ enthielt, dann mit einer mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumchlorid gesätt. Lösung und schließlich mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, bis sich Kristalle auszuschcheiden begannen. Ausb. 2.4 g (50 % d. Th.). Die aus einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren bestehende und in einem Bereich von 110–150° schmelzende Substanz war in Äthanol und auch in Wasser löslich. Zur Reinigung wurde wiederholt aus Benzol umkristallisiert, wobei farblose Nadeln erhalten wurden und z. Tl. auch Dehydratisierung eintrat. Schmp. 122–163°.

C₁₂H₂₂O₂ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 73.62 H 10.99

1.5-Dimethyl-naphthalin (IXa): 1 g VIIa wurde mit 0.48 g Schwefelblumen im Ölbad auf 210° erhitzt, wobei Wasserbildung und Schwefelwasserstoffentwicklung eintraten. Unter Temperaturerhöhung auf 230° wurde solange erhitzt, bis nur noch wenig Schwefelwasserstoff wahrzunehmen war (etwa 3 Stdn.). Die Schmelze und die bereits sublimierten Anteile wurden bei 1 Torr und einer Ölbadtemperatur bis 70° unter Zusatz von wenig Kupferpulver sublimiert, wobei 0.3 g (45 % d. Th.) erhalten wurden; aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 81.5–82.5°.

C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.00 H 7.90

¹⁶⁾ Erwähnt sei noch, daß H. KNOPP (1950) beim Versuch, aus 1.4-Di- α -naphthyl-naphthaldehyd-(2) (R. WEISS und J. KOLTES¹⁴⁾) in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze unter Einleiten von Sauerstoff den Terrylen-aldehyd-(7) darzustellen, einen Kohlenwasserstoff isolierte, der sich in Xylol mit rotoranger Farbe löste. Die C,H-Werte zeigten zwar gute Übereinstimmung mit den für Terrylen berechneten (Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.44 H 4.39), in ihren Eigenschaften unterschied sich die Verbindung aber vom „Terrylen“ CLARS³⁾, vor allem durch den weit höheren Schmp. (über 410°). Die Abspaltung der Aldehydgruppe ließe sich vielleicht durch eine Oxydation des Terrylen-aldehyds-(7) zur Carbonsäure durch den eingeleiteten Sauerstoff und spätere Decarboxylierung erklären; die damaligen Ergebnisse reichten jedoch nicht aus, die Konstitution des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Sicherheit zu entscheiden.

¹⁷⁾ Sämtliche Schmpp. sind nicht korrigiert.

1.5-Dihydroxy-1.5-diphenyl-dekalin (VIIb): Einer aus 2.4 g Mg-Spänen, 15.7 g Brombenzol und 60 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung ließ man unter Rühren und Rückfluß eine Lösung von 6 g *IV* in 100 ccm absol. Benzol und 50 ccm absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. zutropfen, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erwärmt und über Nacht stehengelassen. Der nach üblicher Aufarbeitung verbleibende Rückstand wurde mit wenig Äthanol versetzt und die dabei ausfallenden farblosen Kristalle abgesaugt. Ausb. 3.9 g (33 % d. Th.). Die in Äther schwer lösliche Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. des Isomerengemisches 233 bis 249° unter Braunfärbung.

$C_{22}H_{26}O_2$ (322.4) Ber. C 81.95 H 8.13 Gef. C 82.00 H 8.24

1.5-Diphenyl-hexalin (VIII): 0.5 g *VIIb* wurden mit 1 g geschmolzenem und gepulvertem $KHSO_4$ gemischt und im Reagenzglas in ein 250° heißes Ölbad getaucht. Nach beendeter Wasserabspaltung (etwa 3 Min.) wurde die abgekühlte Schmelze im vom Wasser befreiten Reagenzglas mit absol. Äthanol ausgekocht und heiß filtriert. Von der nach dem Abkühlen ausgefallenen farblosen Substanz wurde abfiltriert, die Mutterlauge tropfenweise mit wenig Wasser versetzt, wobei leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 109–116° ausfielen. Diese wurden erneut in Äthanol gelöst, die heiße Lösung mit wenig Wasser versetzt, wobei sich beim Abkühlen farblose Kristalle vom Schmp. 117–119° ausschieden; Ausb. 0.1 g (22 % d. Th.).

$C_{22}H_{22}$ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.87 H 7.83

1.5-Diphenyl-naphthalin (IXb): 0.8 g *VIIb* wurden mit 0.24 g Schwefelblumen im Ölbad auf 220° erhitzt, wobei sich Wasser bildete und Schwefelwasserstoff sich entwickelte. Nach etwa 1 Stde. war nur noch wenig Schwefelwasserstoff wahrzunehmen. Die Schmelze wurde unter Zusatz von wenig Kupferpulver bei 1 Torr und einer Ölbadtemperatur bis 200° sublimiert. Das gelbe, teils schmierige, teils kristalline Sublimat wurde in möglichst wenig siedendem Benzol gelöst und noch heiß mit dem dreifachen Volumen heißen Äthansols versetzt; beim langsamen Abkühlen schied sich *IXb* in blaßgelben Nadeln aus. Ausb. 0.2 g (30 % d. Th.). Die Substanz wurde nochmals auf die gleiche Weise behandelt, wobei farblose Kristalle vom Schmp. 220–222° erhalten wurden.

$C_{22}H_{16}$ (280.3) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.02 H 5.91

1.5-Dihydroxy-1.5-di- α -naphthyl-dekalin (V): 3.5 g in linsengroße Stücke geschnittenes Lithiumband wurden mit 50 g α -Brom-naphthalin in 200 ccm absol. Äther bis zur einsetzenden Reaktion heftig gerührt. Zur evtl. Mäßigung der Reaktion wurde gelegentlich schwach gekühlt und solange stark gerührt, bis sich das Metall nahezu ganz aufgelöst hatte (etwa 1 Stde.). Anschließend erwärmte man die tief rotviolette Lösung noch 30 Min. unter Rückfluß und ließ unter weiterem starken Rühren und Rückfluß eine Lösung von 15 g *IV* in 150 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Äther innerhalb von 5 Stdn. zutropfen, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildete. Nachher wurde unter Rühren noch 3 Stdn. erhitzt, über Nacht stehengelassen, nochmals 5 Stdn. unter Rühren erwärmt, 100 ccm Äther zugegeben und die inzwischen braun gewordene Lösung nach dem Abkühlen mit Wasser und verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt. Dabei schied sich bereits eine grünlich gefärbte Substanz aus, die im Scheidetrichter soweit wie möglich mit der wäßr. Schicht abgetrennt und dann abgesaugt wurde. Auch beim nachfolgenden zweimaligen Waschen der organischen Schicht mit Wasser fand eine derartige Ausscheidung statt; der Niederschlag wurde auf die gleiche Weise abgetrennt und auf der Nutsche gesammelt. Die organische Lösung wurde über Nacht stehengelassen; dabei fiel auch hier noch eine gelbliche Substanz aus, die man mit den vorher gesammelten Anteilen vereinigte. Diese wurden getrocknet und mit Äther ge-

waschen, wobei ein nahezu farbloses Produkt erhalten wurde. Ausb. 8.8 g (23 % d. Th.). Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol ergab farblose Kristalle vom Schmp. 280–282°.

$C_{30}H_{30}O_2$ (422.5) Ber. C 85.27 H 7.16 Gef. C 84.18 H 7.29

1.5-Di- α -naphthyl-hexalin (VI): Das Gemisch von 4 g V und 8 g geschmolzenem, gepulvertem $KHSO_4$ wurde in einem großen Reagenzglas in ein 280° heißes Ölbad getaucht, wobei unter Schmelzen starke Wasserbildung eintrat. Es wurde solange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildete (5–10 Min.). Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand gepulvert, mit Wasser aufgekocht, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das grünliche Produkt getrocknet. Ausb. 2.8 g (75 % d. Th.). Zur Reinigung wurde in möglichst wenig siedendem Benzol gelöst und mit heißem Äthanol versetzt. Nach dreimaligem derartigem Umfällen wurden farblose Kristalle vom Schmp. 249–252° erhalten.

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.33 H 6.57

1.5-Di- α -naphthyl-naphthalin (II): 3.86 g VI, mit 0.96 g Schwefelblumen vermischt, wurden im Ölbad auf 240° erhitzt. Unter Schmelzen trat lebhaftes H_2S -Entwicklung ein. Nach einiger Zeit wurde die Schmelze fest; dann erhöhte man die Ölbadtemperatur auf 270° und erhitzte noch so lange, bis nur noch wenig H_2S wahrzunehmen war (etwa 2 Stdn.). Nach dem Abkühlen wurde das Produkt gepulvert und bei 0.1 Torr bei einer Ölbadtemperatur von 270° sublimiert. Das gelbe, pulverige Sublimat wurde mit Äther gewaschen und aus Xylol umkristallisiert; Ausb. 1.5 g gelbliche Kristalle (40 % d. Th.), die, aus Xylol unter Zusatz von wenig Tierkohle wiederholt umkristallisiert, farblos wurden; Schmp. 292–294°.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.22, 94.35 H 5.39, 5.10

3- α -Naphthyl-perylen (X): 1 g II wurde in eine im Ölbad von 130° erhitzte Schmelze aus 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid eingetragen und unter gelegentlichem Rühren 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die heiße, schwarzviolette Schmelze wurde in Salzsäure (1:4) gegossen, die entstandene Suspension aufgekocht und nach dem Abkühlen abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und schließlich der Rückstand bei 100° getrocknet. Die erhaltene dunkelrotbraune amorphe Substanz wurde nun bei 0.1 Torr im Sandbad sublimiert, wobei die Badtemperatur langsam bis etwa 500° gesteigert wurde. Die zwischendurch abgestreiften Sublimate, deren Farbe sich mit zunehmender Temperatur von Gelb über Rot und Braun nach Schwarz vertiefte, wurden dann mit Xylol ausgekocht und vom Unlöslichen, welches das Terrylen enthielt, abfiltriert. Die rotbraune Xylollösung wurde an einer Säule von bas. Al_2O_3 „Woelm“ (Akt. St. I) chromatographiert und zunächst mit Mischungen von Xylol und Äther von steigendem Äthergehalt, schließlich mit reinem Äther eluiert. Dabei lief nach einem farblosen Vorlauf und einer gelben Lösung mit stark gelbgrüner Fluoreszenz eine ziegelrote Fraktion, die solange aufgefangen wurde, bis das Eluat nur noch schwach orangefarben war. Aus dieser ziegelroten Lösung fielen nach Eindampfen auf wenige Kubikzentimeter rote Nadeln aus. Aus Xylol stark verfilzte rote Nadelbüschel vom Schmp. 308–310°.

$C_{30}H_{18}$ (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.33, 95.33 H 4.51, 4.41

Terrylen (I): Der bei der Darstellung von X anfallende, in Xylol unlösliche, fast schwarze Rückstand des Sublimats und der schwarze, an der Wand der Sublimationsbirne niedergeschlagene Anteil wurden aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkristallisiert. Die schwarzvioletten Blättchen wurden in einer kleinen Apparatur bei 0.1 Torr und einer Sandbadtemperatur von etwa 450° sublimiert, wobei man kompakte, schwarzviolette Kristalle erhielt, die oberhalb von 470° schmolzen.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.68, 95.54 H 4.38, 4.58

*1- α -Naphthyl-3,4-dihydro-naphthalin*¹⁸⁾: Eine aus 20 g *α -Brom-naphthalin* mit 2.5 g Mg-Spänen in 150 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung ließ man unter Rühren innerhalb von 1 Stde. einer Lösung von 20 g *α -Tetralon* in 50 ccm absol. Äther zutropfen, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und noch 1 weitere Stde. unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt destilliert; der Vorlauf bestand aus Naphthalin und unverändertem *α -Tetralon*; die Hauptfraktion war eine zähe, gelbliche Flüssigkeit vom Sdp._{0.7–0.8} 202–203°, die nach Kühlung mit Eis/Natriumchlorid durchkristallisierte. Ausb. 4.3 g (17 % d. Th.); aus n-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 117–118°.

$C_{20}H_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.73 H 6.57

*1,1'-Dinaphthyl*¹⁹⁾: 2.2 g der vorher beschriebenen Verbindung wurden mit 0.3 g Schwefel erhitzt. Das bei 110° geschmolzene Gemisch begann bei 195–200° zu reagieren; innerhalb von 10 Min. wurde die Ölbadtemperatur auf 210° gesteigert und bei dieser Temp. noch 5 Min. belassen. Zur Reinigung sublimierte man bei 190°/0.1 Torr und kristallisierte zuerst aus Äthanol, dann aus n-Butanol unter Zusatz von etwas Tierkohle um; farblose Blättchen vom Schmp. 154–156° [Lit.: 155°²⁰⁾, 157°²¹⁾, 151–153°²²⁾, 154°²³⁾].

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.41 H 5.69

1,4-Di- α -naphthyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydro-naphthonitril-(2) (*XIIa*): a) 7.5 g *XI* wurden in 60 ccm Chloroform unter Erwärmen gelöst und in die sied. Lösung 1.8 g *Acrylnitril* und 0.1 g Hydrochinon eingegossen. Beim Kochen unter Rückfluß hellte sich die gelbrote Lösung allmählich auf, und die gelbgrüne Fluoreszenz des Isobenzofuran-Derivats ließ nach, bis sie nach 2 1/2–3 Stdn. völlig verschwunden war. Die heiße, hellgelbe Lösung wurde in einer Schale eindunsten gelassen, der feste gelbliche Rückstand in heißem Aceton gelöst, mit Tierkohle einige Zeit erhitzt und das erkaltete Filtrat tropfenweise mit Wasser bis zur ersten Trübung versetzt. Über Nacht kristallisierten 6 g (71 % d. Th.) schwach gelb gefärbte Substanz aus. Durch mehrfaches Umfällen aus Aceton nach dem gleichen Verfahren wurde ein farbloses Produkt erhalten, das in Chloroform und Aceton gut, in Eisessig und Äthanol schwer löslich war. Es färbte sich bei 170–180° zunehmend gelb und schmolz bei 211–212°.

$C_{31}H_{21}NO$ (423.5) Ber. C 87.90 H 5.00 Gef. C 87.58, 87.60 H 5.10, 5.29

b) 7.4 g *XI* wurden in 40 ccm Benzol gelöst, mit 2 g *Acrylnitril* versetzt und solange unter Rückfluß erhitzt, bis die grüne Fluoreszenz des Furan-Derivats verschwunden war (etwa 1/2 Stde.). Die Lösung wurde am Wasserbad vom Benzol befreit; der Rückstand kristallisierte nach dem Erkalten und Anreiben durch. Die farblose, kristalline Substanz wurde in Äther aufgeschlämmt, filtriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 7.6 g (90 % d. Th.); Schmp. unter allmählicher Grünfärbung (wegen Retrodienzerfalls) 208–211° (Zers.) in eine grün fluoreszierende Flüssigkeit.

1,4-Di- α -naphthyl-naphthonitril-(2) (*XIIIa*): 7.5 g *XIIa* wurden in 100 ccm getrocknetem Chloroform gelöst und mit 50 ccm absol. Äthanol versetzt. In die mit Kältemischung gekühlte Lösung wurde ein kräftiger, mit konz. Schwefelsäure getrockneter, Chlorwasserstoffstrom bis zur Sättigung eingeleitet, was etwa 2 Stdn. dauerte. Das Einleiten wurde dann noch weitere 2 Stdn. schwächer fortgesetzt. Die tiefdunkelrote Lösung wurde i. Vak. bei 50° eingengt. Der feste hellgelbe Rückstand wurde in heißem Aceton aufgenommen und nach Fil-

¹⁸⁾ Nach uns von L. E. MILLER und D. J. MANN, J. Amer. chem. Soc. 73, 48 [1951], auf die gleiche Art dargestellt; Schmp. 117–118.5° (aus Petroläther).

¹⁹⁾ S. Diplomarb. R. JACOB, Univ. Erlangen 1951.

²⁰⁾ F. ULLMANN und J. BIELECKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2184 [1901].

²¹⁾ C. S. SCHOEPFLE, J. Amer. chem. Soc. 45, 1569 [1923].

²²⁾ L. E. MILLER und D. J. MANN, J. Amer. chem. Soc. 73, 48 [1951].

²³⁾ E. SAKELLARIOS und TH. KYRIMIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 325 [1924].

trieren tropfenweise bis zur eben einsetzenden Trübung mit Wasser versetzt; beim Stehenlassen über Nacht fiel ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Die Substanz wurde auf die angegebene Weise mehrmals gereinigt und schmolz dann bei 228–229° (Lit.¹⁴): 225–227°).

$C_{31}H_{19}N$ (405.5) Ber. C 91.81 H 4.72 N 3.47 Gef. C 91.09 H 5.10 N 3.56

7-Cyan-terrylen (XIVa)

a) 4.2 g XIIIa wurden bei 120° Ölbadtemperatur in die Schmelze von 37 g Aluminiumchlorid und 8 g Natriumchlorid eingetragen. In die tiefschwarze Schmelze wurde unter kräftigem Rühren ein lebhafter Sauerstoffstrom eingeleitet und die Temperatur innerhalb von 1 Stde. auf 140° gesteigert. Das nach dem Erkalten mit Eiswasser und verd. Salzsäure zersetzte Reaktionsprodukt schied sich in schwarzvioletten amorphen Flocken aus, die nach dem Stehenlassen über Nacht abgesaugt wurden. Der voluminöse Niederschlag wurde mit 10-proz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. ausgekocht und nach erneutem Absaugen und Waschen mit Wasser mit kaltem Methanol aufgeschlämmt; dadurch wurde er gut filtrierbar und ließ sich leicht trocknen. Die 3.8 g Rohprodukt wurden in der Hülse mit Xylol extrahiert, bis das abtropfende Lösungsmittel nur noch schwach violett gefärbt war (40 Stdn.). Beim Stehenlassen über Nacht kristallisierten aus der intensiv gefärbten Lösung 1.3 g schwarzviolette Blättchen, die bei 0.5 Torr und einer Temperatur von 350–355° im Salpeterbad sublimiert wurden. Am Kühlzapfen schied sich ein violetter Beschlag ab, der unter dem Mikroskop teils kristalline Beschaffenheit zeigte. Dagegen hatten sich an den Wänden der Sublimationsbirne bis 1 cm lange violette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz abgeschieden. Sie lösten sich in konz. Schwefelsäure mit blauer und in Nitrobenzol, Anilin und Xylol mit violett-roter Farbe auf; Schmp. 297–298°.

$C_{31}H_{15}N$ (401.1) Ber. C 92.75 H 3.77 N 3.48
Gef. C 92.71, 92.71 H 3.93, 3.99 N 3.32

b) 3 g XIIa wurden in eine im Ölbad von 130° erhitze Schmelze von 25 g Aluminiumchlorid und 5 g Natriumchlorid eingetragen und unter gelegentlichem Rühren 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die heiße schwarzviolette Schmelze wurde in Salzsäure (1:4) gegossen, die entstandene Suspension aufgeköcht, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und der Rückstand bei 100° getrocknet. Die erhaltene dunkelbraune amorphe Substanz wurde bei 0.1 Torr im Sandbad sublimiert, wobei man die Badtemperatur langsam bis auf etwa 400° steigerte. Die schwarzviolette Anteile enthaltenden Sublimate wurden in siedendem Xylol gelöst, an bas. Al_2O_3 „Woelm“ (Akt. St. I) chromatographiert und mit Äther eluiert, bis das Eluat rein permanganatfarben war. Dann wurde das Al_2O_3 getrocknet und in der Hülse mit Xylol extrahiert. Beim Erkalten der tief rotvioletten Lösung schieden sich 0.9 g (30% d. Th.) violette Kristalle von grünem Oberflächenglanz aus, welche nach dem Umkristallisieren 4° höher schmolzen als die nach a) dargestellten.

$C_{31}H_{15}N$ (401.1) Ber. C 92.75 H 3.77 N 3.48 Gef. C 92.86 H 3.86 N 3.12

1.4-Di- α -naphthyl-1.4-oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (XIIb): 7.4 g XI, gelöst in 50 ccm Benzol, wurden mit 10 ccm einer 50-proz. wäbr. Acrylsäure auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach einiger Zeit fiel das Addukt als farbloses Produkt aus; dabei hellte sich die Farbe der Lösung immer mehr auf. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen; Ausb. 8 g (90% d. Th.). Das Addukt, das sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ, wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, abfiltriert und die Lösung bis zur ersten Trübung mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehenlassen fiel eine farblose Substanz aus, die wegen des einsetzenden Retrodienzerfalls unter vorausgehender Grünfärbung bei 228–230° (Zers.) schmolz.

$C_{31}H_{22}O_3$ (442.5) Ber. C 84.14 H 5.01 Gef. C 83.51 H 5.59

Terrylen (I) aus XIIb: 1 g XIIb wurde in eine im Ölbad von 130° erhitze Schmelze aus 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid eingetragen und unter gelegentlichem Umrühren 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die heiße, schwarzviolette Schmelze wurde in Salzsäure (1:4) gegossen, die entstandene Suspension aufgekocht, nach dem Erkalten abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und der Rückstand bei 100° getrocknet. Die erhaltene dunkelbraune amorphe Substanz wurde bei 0.1 Torr im Sandbad sublimiert, wobei man die Badtemperatur langsam bis etwa 500° steigerte. Die gesammelten Sublimate, deren Farbe mit zunehmender Temperatur dunkler — bis schwarzviolett — wurde, und das an der Wand der Birne niedergeschlagene Sublimat wurden mit Xylol ausgekocht; der fast schwarze Rückstand wurde aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkristallisiert und die ausgefallenen schwarzvioletten Blättchen bei 0.1 Torr und einer Sandbadtemperatur von etwa 450° sublimiert, wobei man kompakte schwarzviolette Kristalle erhielt, die über 470° schmolzen.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.97 H 4.54

Bei einem vergleichenden Ringschlußversuch änderten wir die Reaktionsbedingungen insofern, als wir das Addukt XIIb nicht nur 15 Min. in der 130° heißen Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze, sondern noch 2 Stdn. bei 170° beließen. Dies führte qualitativ zum gleichen Ergebnis, jedoch war die Ausbeute an Terrylen wesentlich geringer.

1.4-Di- α -naphthyl-1.4-oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)-äthylester (XIIc): 7.4 g XI, gelöst in 40 ccm Benzol, wurden mit 10 ccm *Acrylsäure-äthylester* unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 2 Stdn. war die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt und die Fluoreszenz des Furan-Derivates verschwunden. Dann wurde auf ein kleines Volumen eingedampft; beim Abkühlen fiel das Addukt in farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und mit wenig Benzol und Äther gewaschen wurden. Ausb. 4.6 g (50% d. Th.). Aus Benzol farblose Kristalle, die wegen Retrodienzerfalls unter vorausgehender Grünfärbung bei 210—212° (Zers.) schmolzen.

$C_{33}H_{26}O_3$ (470.5) Ber. C 84.23 H 5.57 Gef. C 84.10 H 5.58

Terrylen (I) aus XIIc: 1 g XIIc wurde in eine im Ölbad von 130° erhitze Schmelze aus 15 g Aluminiumchlorid und 3 g Natriumchlorid eingetragen und unter gelegentlichem Umrühren 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die Aufarbeitung und Reinigung geschah in der gleichen Weise wie für das aus XIIb dargestellte Terrylen.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.33 H 4.25

Lebenslauf

Ich, Heinz Vates, wurde am 30. April 1928 als Sohn des Versicherungsangestellten Karl Vates und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Ammon, in Fürth/Bayern geboren. Nach dem Besuch der Volks- und Oberrealschule in Fürth wurde mir dort im Juni 1947 die Reife zuerkannt.

Im Sommersemester 1948 begann ich in Bamberg das Chemiestudium; nach 2 Semestern wechselte ich nach Erlangen. Dort legte ich im Juli 1952 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1954 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Von November 1954 bis August 1956 führte ich unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. E. Buchta im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen die vorliegende Arbeit aus.

